

BẢN CHẤT CỦA LIÊN KẾT HÓA HỌC TRONG PHÂN TỬ SO_3 TỪ GÓC NHÌN CỦA HÓA HỌC LƯỢNG TỬ TÍNH TOÁN

• Võ Phước Duy^(*), TS. Trần Quốc Trị^(**), TS. Trần Văn Tân^(**)

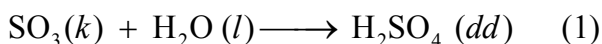
Tóm tắt

Phiếm hàm B3LYP và phương pháp tính CASSCF (complete active space self-consistent field) được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của phân tử SO_3 , ion SO_3^+ và ion SO_3^- . Các tính chất của phân tử SO_3 như độ dài liên kết, góc liên kết, năng lượng ion hóa, ái lực electron... tính được với phiếm hàm B3LYP cho kết quả rất phù hợp với các kết quả thực nghiệm. Kết quả phân tích các orbital phân tử thu được từ phép tính CASSCF cho biết ngoài bộ khung liên kết σ , trong phân tử có một liên kết π_{p-p} và hai liên kết π_{d-p} với liên kết π_{d-p} là yếu hơn nhiều so với liên kết π_{p-p} . Kết quả phân tích sự phân bố mật độ electron trong phân tử cho thấy electron phân bố ở các nguyên tử O cao hơn ở nguyên tử S.

Từ khóa: phân tử SO_3 , hóa học lượng tử tính toán, cấu trúc hình học, cấu trúc electron.

1. Đặt vấn đề

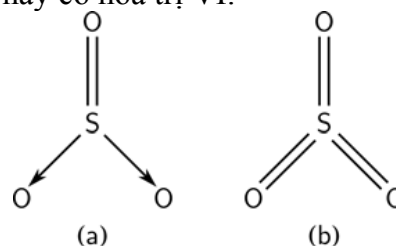
Sulfur trioxide (SO_3) được biết đến như là chất trung gian trong quá trình sản xuất một hóa chất quan trọng là Sulfuric acid (H_2SO_4). Khi sản xuất H_2SO_4 , hợp chất SO_3 được cho hấp thụ vào dung dịch H_2SO_4 đặc để tạo thành oleum ($H_2S_2O_7$). Sau đó, pha loãng oleum bằng nước sẽ thu được H_2SO_4 . Hơn nữa, phản ứng giữa SO_3 và nước như trình bày ở phương trình (1) là một trong những nguyên nhân của hiện tượng mưa axit.



Chính vì giữ vai trò quan trọng như vậy mà phân tử SO_3 được đưa vào chương trình giảng dạy hóa học ở bậc phổ thông trung học [7] và ở bậc đại học [5].

Trong hóa học, việc nghiên cứu tính chất vật lý và hóa học của một chất thường bắt đầu bằng việc nghiên cứu cấu tạo phân tử của chất đó và tiến trình này cũng được áp dụng cho phân tử SO_3 . Trong nhiều tài liệu phục vụ giảng dạy hóa học, cấu tạo của phân tử SO_3 đã được trình bày theo thuyết liên kết hóa trị hay còn gọi là thuyết VB (valence bond theory) [5], [7]. Vì tính chất phức tạp của liên kết hóa học trong phân tử SO_3 mà nhiều công thức cấu tạo khác nhau đã được đề nghị cho phân tử này. Cụ thể, có ít nhất 2 công thức cấu tạo theo thuyết liên kết hóa trị được sử dụng cho phân tử SO_3 (Hình 1). Công

thức cấu tạo thứ nhất (Hình 1a) cho thấy trong phân tử có hai liên kết phối trí S-O và một liên kết đôi S=O [7]. Công thức cấu tạo này thỏa mãn qui tắc 8 electron hóa trị (qui tắc bát tử) cho tất cả các nguyên tử trong phân tử. Công thức cấu tạo thứ hai của SO_3 (Hình 1b) có ba liên kết đôi S=O, nghĩa là xung quanh nguyên tử S có đến mười hai electron hóa trị [5], [7]. Sự vi phạm qui tắc 8 electron hóa trị của S trong trường hợp này được giải thích là do nguyên tử S ở trạng thái kích thích ($3s^1 3p^3 3d^2$) có sáu electron độc thân. Và nguyên tử S sẽ tạo sáu liên kết cộng hóa trị với ba nguyên tử O. Nghĩa là trong phân tử SO_3 có 3 liên kết đôi S=O và nguyên tử S trong trường hợp này có hóa trị VI.



Hình 1. Hai công thức cấu tạo thường được sử dụng để mô tả liên kết trong phân tử SO_3

Sự tham gia của các orbital 3d của nguyên tử S để tạo liên kết cộng hóa trị với các nguyên tử O đã được sử dụng để giải thích bản chất của liên kết hóa học trong phân tử SO_3 [5]. Cụ thể, nguyên tử S được cho là ở trạng thái lai hóa sp^2 và 3 orbital lai hóa này tham gia tạo ba liên kết σ với các orbital 2p của ba nguyên tử O. Orbital 3p không lai hóa còn lại tạo liên kết π_{p-p} không định chỗ với orbital 2p của một nguyên tử O. Ngoài ba liên kết σ và một liên kết π_{p-p} , trong phân tử

(*) Sinh viên, Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - Kỹ thuật Nông nghiệp.

(**) Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - Kỹ thuật Nông nghiệp.

SO₃ còn có hai liên kết π_{d-p} và phân tử có cấu tạo như trình bày ở Hình 1b. Để xác nhận rằng có sự tham gia của các orbital 3d của S vào việc hình thành liên kết hóa học trong phân tử SO₃ cần phải sử dụng đến thuyết orbital phân tử hay còn gọi là thuyết MO (molecular orbital theory). Vì hạn chế về khả năng tính toán nên trước đây thuyết MO chỉ được áp dụng một cách định tính cho các phân tử hai nguyên tử như A₂ hay AB với A và B có thể là H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne [3], [6]. Ngày nay, sự phát triển của khoa học máy tính và các phần mềm tính toán hóa lượng tử như GAUSSIAN, ORCA, NWCHEM, MOLCAS, MOLPRO... đã mang đến cơ hội thực hiện các phép tính theo thuyết MO một cách định lượng. Trong bài báo này, chúng tôi áp dụng các phương pháp tính hóa lượng tử để nghiên cứu bản chất của liên kết trong phân tử SO₃. Các kết quả tính sẽ được so sánh và đối chiếu với các thông tin thu được từ thực nghiệm của phân tử này.

2. Nội dung nghiên cứu

Phương pháp tính lý thuyết phiếm hàm mật độ được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của phân tử SO₃, ion SO₃⁻ và ion SO₃⁺. Vì phiếm hàm B3LYP đã được áp dụng phổ biến cho các phân tử chứa nguyên tố thuộc nhóm A trong bảng hệ thống tuần hoàn nên phiếm hàm này được áp dụng cho hệ chất được nghiên cứu trong bài báo này. Bộ hàm cơ sở def2-TZVP [9] được sử dụng cho cả S và O. Hình học của trạng thái cơ bản của phân tử được tối ưu hóa với phiếm hàm B3LYP. Các phép tính tần số dao động điều hòa cũng được tiến hành để xác nhận các cấu trúc hình học thu được là tương ứng với các điểm cực tiểu (minimum) trên bề mặt thế năng. Các phép tính B3LYP được thực hiện với phần mềm NWCHEM 6.5 [8].

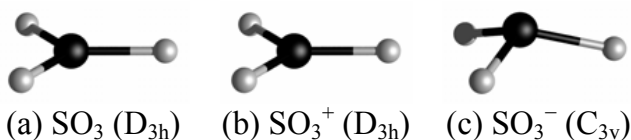
Để phân tích cấu trúc electron của phân tử SO₃, phương pháp tính CASSCF (complete active space self-consistent field) được sử dụng. Đây là phương pháp tính rất tốt để mô tả các orbital phân tử và số electron chiếm trong các orbital đó. Để thực hiện phép tính CASSCF, cần lựa chọn một không gian hoạt động (active space) bao gồm n electron phân bố trên m orbital phân tử theo tất cả những cách có thể được cho phân tử. Có thể hình dung một cách gần đúng,

không gian hoạt động là nơi mà phương pháp tính tương tác cấu hình được thực hiện đầy đủ. Đối với phân tử SO₃, không gian hoạt động được lựa chọn bao gồm 24 electron phân bố trên 13 orbital phân tử. Bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ [10] được sử dụng cho cả S và O. Các phép tính CASSCF được thực hiện với phần mềm MOLCAS@UU 8.0 [1] trên hệ thống máy tính chuyên dụng đặt tại Trường Đại học Đồng Tháp.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Cấu trúc hình học và các tính chất năng lượng của SO₃, SO₃⁺ và SO₃⁻

Kết quả tính tối ưu hóa hình học với phiếm hàm B3LYP và bộ hàm cơ sở def2-TZVP cho phân tử SO₃, ion SO₃⁺ và ion SO₃⁻ được trình bày trong Hình 2 và Bảng 1. Từ Hình 2 có thể thấy rằng phân tử SO₃ và ion SO₃⁺ có cấu trúc tam giác phẳng với kiểu đối xứng D_{3h}, trong khi ion SO₃⁻ có cấu trúc hình tháp tam giác với kiểu đối xứng C_{3v}. Các thông số cấu trúc tính được từ phiếm hàm B3LYP như trình bày ở Bảng 1 cho thấy trong phân tử SO₃, độ dài của mỗi liên kết S-O là 1,427 Å và góc giữa các liên kết S-O là 120°. Các thông số cấu trúc tính được này là rất phù hợp với giá trị độ dài liên kết 1,418 Å và góc liên kết 120° thu được từ thực nghiệm [4].



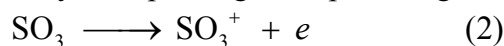
Hình 2. Cấu trúc hình học và đối xứng của SO₃ (a), SO₃⁺ (b) và SO₃⁻ (c)

Bảng 1. Cấu trúc hình học, năng lượng tương đối của các trạng thái cơ bản của SO₃, SO₃⁺ và SO₃⁻

Phân tử	Đối xứng	Trạng thái	S-O (Å)		OSO (°)		RE (eV)	IE (eV)		EA (eV)	
			B3LYP	TN	B3LYP	TN		B3LYP	TN	B3LYP	TN
SO ₃	D _{3h}	¹ A ₁ '	1,427	1,418	120,00	120,00	0,00	12,74	12,80	2,13	1,90
SO ₃ ⁺	D _{3h}	² A ₂ '	1,427	-	120,00	-	12,74	-	-	-	-
SO ₃ ⁻	C _{3v}	² A ₁	1,485	-	113,72	-	-2,13	-	-	-	-

Ghi chú: RE là năng lượng tương đối, TN là thực nghiệm, IE là năng lượng ion hóa, và EA là ái lực electron.

Cũng từ Bảng 1, có thể thấy rằng ion SO₃⁺ có các thông số cấu trúc giống hệt các thông số cấu trúc của phân tử SO₃. Nghĩa là độ dài liên kết vẫn bằng 1,427 Å và góc liên kết bằng 120°. Ở đây, cần lưu ý rằng ion SO₃⁺ có thể được tạo ra từ phân tử SO₃ bằng cách tách một electron ra khỏi phân tử này theo phương trình phản ứng:



Việc tách một electron ra khỏi phân tử SO_3 mà không làm thay đổi độ dài và góc liên kết của phân tử cho thấy electron đã bị tách ra từ orbital phân tử không liên kết. Điều này có thể nhìn thấy được khi phân tích cấu trúc electron của phân tử SO_3 .

Năng lượng ion hóa của phân tử SO_3 được tính bằng công thức:

$$IE = E(\text{SO}_3^+) - E(\text{SO}_3) \quad (3)$$

Trong đó IE là năng lượng ion hóa và $E(i)$ là tổng năng lượng của phân tử hay ion i . Kết quả tính được với phép tính B3LYP cho thấy IE của SO_3 bằng 12,74 eV. Giá trị năng lượng ion hóa này rất phù hợp với giá trị 12,80 eV thu được từ thực nghiệm [4].

Ion SO_3^- có thể thu được từ phân tử SO_3 bằng cách thêm một electron vào phân tử này theo phương trình phản ứng:



Kết quả tính như trình bày ở Bảng 1 cho thấy cấu trúc hình học của ion SO_3^- rất khác biệt so với phân tử SO_3 . Cụ thể, ion SO_3^- có dạng hình tháp tam giác với kiểu đối xứng C_{3v} trong khi phân tử SO_3 có dạng hình tam giác phẳng với kiểu đối xứng D_{3h} . Góc giữa các liên kết S-O bị thu hẹp từ 120° trong phân tử SO_3 thành $113,72^\circ$ trong ion SO_3^- . Độ dài liên kết S-O bị kéo dài từ 1,427 Å trong phân tử SO_3 thành 1,485 Å trong ion SO_3^- . Việc độ dài liên kết S-O bị kéo dài ra và góc liên kết bị biến dạng trong ion SO_3^- cho thấy electron đã được thêm vào một orbital phân tử phản liên kết. Dự đoán này sẽ được giải thích cụ thể trong quá trình phân tích cấu trúc electron của phân tử SO_3 .




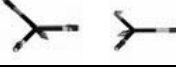
Ái lực electron được định nghĩa là năng lượng thoát ra khi phân tử nhận thêm một electron theo phương trình phản ứng (4). Vì định nghĩa về ái lực electron đã đề cập đến sự thoát năng lượng của phản ứng nên ái lực electron sẽ bằng $-\Delta E$, với ΔE là sự thay đổi năng lượng của phản ứng (4). Nếu phản ứng là tỏa nhiệt thì ΔE có giá trị âm và ái lực electron sẽ có giá trị dương. Theo cách tiếp cận này, phân tử có ái lực electron càng dương thì càng dễ nhận thêm electron. Mặc dù cách tiếp cận này có vẻ trái ngược với qui ước trong các tài liệu được sử dụng trong giảng dạy hóa học trong nước, nhưng vì cách tiếp cận này được sử dụng phổ biến trong

cộng đồng khoa học quốc tế nên nó được sử dụng trong bài báo này. Đối với phân tử SO_3 , ái lực electron được tính theo công thức:

$$EA = -\Delta E = E(\text{SO}_3) - E(\text{SO}_3^-) \quad (5)$$

Theo công thức (5), ái lực electron của SO_3 tính được bằng phép tính B3LYP là 2,13 eV. Giá trị tính được này rất gần với giá trị 1,90 eV thu được từ thực nghiệm [4]. Giá trị dương của ái lực electron chứng tỏ khả năng phân tử SO_3 nhận thêm một electron để tạo thành ion SO_3^- là rất cao. Thật vậy, ion SO_3^- đã được tổng hợp và nghiên cứu tính chất trong công trình khoa học gần đây [2].

Bảng 2. Các kiểu dao động điều hòa của phân tử SO_3 thu được từ phép tính B3LYP và từ thực nghiệm (TN)

Kiểu dao động	Hình ảnh	Tần số (cm^{-1})		Phổ
		B3LYP	TN	
A_2''		494	498	IR
E'		525	530	IR + Raman
A_1'		1077	1065	Raman
E'		1402	1391	IR + Raman

Các tần số dao động điều hòa và kiểu dao động điều hòa của phân tử SO_3 tính được từ phép tính B3LYP được trình bày trong Bảng 2. Vì phân tử có 4 nguyên tử nên số dao động điều hòa trong phân tử là:

$$3N - 6 = 3 \times 4 - 6 = 6 \quad (6)$$

Sáu kiểu dao động điều hòa này được trình bày trong Bảng 2 và được gọi tên theo đối xứng phân tử như là A_2'' , E' , A_1' và E' . Cần lưu ý là các kiểu dao động A là không suy biến trong khi các kiểu dao động E là suy biến bậc hai. Tần số dao động của các kiểu dao động này tính được theo phép tính B3LYP là 494, 525, 1077 và 1402 cm^{-1} . Tần số của các kiểu dao động này thu được từ thực nghiệm lần lượt là 498, 530, 1065 và 1391 cm^{-1} [4]. Rõ ràng, trong trường hợp này, giá trị các tần số dao động tính được từ phép tính B3LYP là rất phù hợp với các giá trị thu được từ thực nghiệm. Theo qui tắc chọn lọc của đối xứng phân tử và lí thuyết nhóm, các kiểu dao động

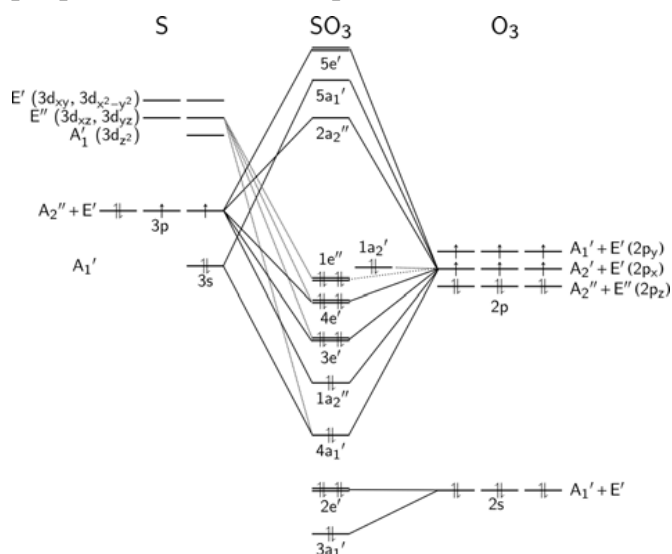
A_2'' , E' và E'' xuất hiện trên phổ hồng ngoại (IR), trong khi các kiểu dao động E' , A_1' và E'' xuất hiện trên phổ Raman. Thực vậy, phổ hồng ngoại tính được bằng phiếm hàm B3LYP cho thấy các kiểu dao động A_2'' , E' và E'' xuất hiện với cường độ cao trong khi cường độ của kiểu dao động A_1' bằng không. Điều này có nghĩa là kiểu dao động A_1' không xuất hiện trong phổ hồng ngoại và sẽ xuất hiện trong phổ Raman.

3.2. Cấu trúc electron của phân tử SO_3

Cấu trúc electron của phân tử SO_3 có thể hiểu là sự phân bố các electron trên các orbital phân tử của phân tử này. Theo thuyết orbital phân tử, các orbital nguyên tử (AO) tổ hợp với nhau để tạo nên các orbital phân tử (MO) giải tỏa trên toàn phân tử hay trên một số nguyên tử trong phân tử. Số lượng các MO thu được bằng số lượng các AO tham gia tổ hợp. Để tham gia vào việc tổ hợp tạo các MO, các AO cần phải có năng lượng gần nhau và có tính đối xứng phù hợp. Các electron trong phân tử sẽ phân bố trên các orbital phân tử một cách gần đúng theo các qui luật xây dựng cấu hình electron của nguyên tử như nguyên lí vững bền, qui tắc Hund, nguyên lí ngoại trừ Pauli.

Giản đồ năng lượng các orbital phân tử của SO_3 được xây dựng theo đối xứng phân tử và lí thuyết nhóm của nhóm điểm đối xứng D_{3h} . Cụ thể, phân tử SO_3 được chia thành nguyên tử trung tâm S và nhóm phối tử O_3 . Các AO của nhóm phối tử sẽ tổ hợp lại với nhau trước khi tổ hợp với các AO của nguyên tử trung tâm S. Ba orbital 2s của nhóm phối tử O_3 tổ hợp lại với nhau theo các kiểu đối xứng A_1' và E' . Vì năng lượng của các AO 2s của nhóm phối tử O_3 là rất thấp nên tổ hợp của các AO này không tham gia tổ hợp được với các AO 3s, 3p và 3d của nguyên tử trung tâm S. Chín AO 2p của O_3 tổ hợp lại với nhau theo các kiểu đối xứng A_1' , A_2' , A_2'' , $2E'$ và E'' . Về phía nguyên tử S, AO 3s có đối xứng A_1' , các AO 3p có đối xứng A_2'' và E' , trong khi các AO 3d có kiểu đối xứng A_1' , E' và E'' . Cần lưu ý rằng các AO có cùng tính đối xứng thì mới tổ hợp được với nhau. Khi đó, sự tổ hợp giữa các AO của nguyên tử trung tâm và của nhóm phối tử O_3 sẽ dẫn đến giản đồ năng lượng các MO như trình bày ở Hình 3. Theo đó, $4a_1'$, $1a_2''$, $3e'$, $4e'$ và $1e''$ là các MO liên kết, $1a_2'$ là MO không liên

kết, và $2a_2''$, $5a_1'$ và $5e'$ là các MO phản liên kết. MO $1a_2'$ được gọi là HOMO (orbital có năng lượng cao nhất có electron chiếm) và MO $2a_2''$ được gọi là LUMO (orbital có năng lượng thấp nhất không có electron chiếm). Từ giản đồ này, cấu hình electron của phân tử SO_3 được viết là $4a_1'^2 1a_2''^2 3e'^4 4e'^4 1e''^4 1a_2'^2 2a_2''^0$. Sự đóng góp của các AO 3d của S vào các MO là vấn đề cần được bàn luận. Về mặt đối xứng các AO 3d có thể tham gia vào các tổ hợp A_1' , E' và E'' . Tuy nhiên, vì có năng lượng cao nên các AO 3d sẽ đóng góp rất ít vào các MO. Dự đoán này sẽ được xác nhận khi phân tích các MO thu được từ phép tính CASSCF cho phân tử SO_3 .



Hình 3. Giản đồ năng lượng các orbital phân tử của SO_3 được xác định từ đối xứng phân tử và lí thuyết nhóm của nhóm điểm D_{3h}

Các MO thu được từ phép tính CASSCF được trình bày trong Bảng 3. Trong đó, sự phân bố electron vào các MO rất giống với giản đồ năng lượng các MO như trình bày ở Hình 3. Hình ảnh của HOMO $1a_2'$ như trình bày ở Hình 3 cho thấy đây là MO không liên kết được tạo nên từ tổ hợp của các AO 2p của nhóm phối tử O_3 . Do vậy, việc tách một electron ra khỏi HOMO $1a_2'$ không liên kết để tạo thành ion SO_3^+ sẽ không làm thay đổi các thông số cấu trúc như độ dài liên kết S-O và góc giữa các liên kết S-O. Kết quả này đã được trình bày trong phần thảo luận về cấu trúc hình học của SO_3 và SO_3^+ ở trên. Mặt khác, LUMO $2a_2''$ là MO phản liên kết giải tỏa đều trên cả ba liên kết S-O của phân tử SO_3 . LUMO này được tạo nên từ AO $3p_z$ của S và tổ hợp của các AO $2p_z$ của O_3 . Do vậy việc thêm

một electron vào LUMO để tạo ion SO_3^- sẽ gây nên sự thay đổi lớn của các thông số cấu trúc. Cụ thể, cả ba liên kết S-O bị kéo dài ra từ 1,427 Å trong SO_3 thành 1,485 Å trong SO_3^- . Hơn nữa, để giảm tác dụng phản liên kết của một electron phân bố trên LUMO $2a_2''$, cấu trúc hình học của hệ thay đổi từ dạng tam giác phẳng với đối xứng D_{3h} trong SO_3 thành hình tháp tam giác với đối xứng C_{3v} trong ion SO_3^- .

Bảng 3. Các orbital phân tử của trạng thái cơ bản $^1A_1'$ của phân tử SO_3 và phần trăm đóng góp của các orbital nguyên tử vào các orbital phân tử

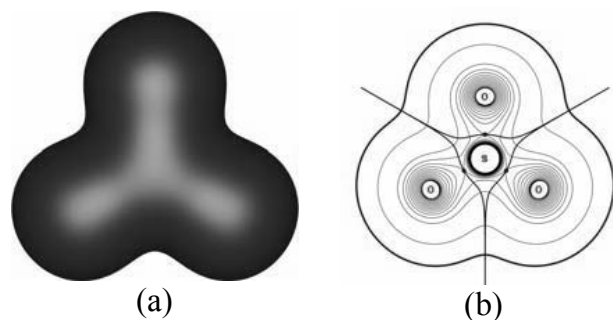
Kí hiệu	Số e chiếm	Hình ảnh	Tỉ lệ đóng góp (%)
$2a_2''$ (π^*) (LUMO)	0		24,08%p(S) + 0,00%d(S) + 70,68%p(O) + 5,23% (hàm phân cực)
$1a_2'$ (HOMO)	2		0,00%p(S) + 0,00%d(S) + 0,00% <i>s</i> (O) + 92,78%p(O) + 7,22%(hàm phân cực) + 7,67%d(S) +
$1e''$ (π)	4		81,57%p(O) + 10,76% (hàm phân cực) + 7,49%d(S) + 80,78%p(O) + 11,73% (hàm phân cực)
$4e'$ (σ)	4		16,79%p(S) + 5,91%d(S) + 32,27% <i>s</i> (O) + 40,91%p(O) + 4,12% (hàm phân cực)
			16,15%p(S) + 4,16%d(S) + 31,48% <i>s</i> (O) + 43,47%p(O) + 4,74% (hàm phân cực)
$3e'$ (σ)	4		9,52%p(S) + 5,22%d(S) + 12,07% <i>s</i> (O) + 63,85%p(O) + 9,34%(hàm phân cực)
			10,72%p(S) + 4,30%d(S) + 13,78% <i>s</i> (O) + 62,88%p(O) + 8,31%(hàm phân cực)
$1a_2''$ (π)	2		32,84%p(S) + 0,00%d(S) + 55,39%p(O) + 11,78%(hàm phân cực)
$4a_1'$ (σ)	2		18,70% <i>s</i> (S) + 0,35%d(S) + 36,45% <i>s</i> (O) + 40,54%p(O) + 3,97%(hàm phân cực)

Ghi chú: HOMO là orbital phân tử có năng lượng cao nhất có electron chiếm, LUMO là orbital phân tử có năng lượng thấp nhất không có electron chiếm.

Hình ảnh các MO của phân tử SO_3 thu được từ phép tính CASSCF cho thấy các MO $4a_1'$, $3e'$ và $4e'$ mô tả các liên kết σ , các MO $1a_2''$ và $1e''$ mô tả các liên kết π và MO $1a_2'$ là MO không liên kết. Nếu chấp nhận phân tử SO_3 có 3 liên kết đơn

σ S-O thì liên kết π được tạo nên bởi các MO $1a_2''$ và $1e''$ có định hướng vuông góc với mặt phẳng của phân tử. Ở đây cần lưu ý rằng MO $1a_2''$ thuộc loại π_{p-p} sinh ra bởi tương tác giữa AO $3p_z$ của S và tổ hợp các AO $2p_z$ của O₃, trong khi MO $1e''$ thuộc loại π_{d-p} được tạo nên bởi tương tác giữa AO $3d_{xz}$ và $3d_{yz}$ của S và tổ hợp các AO $2p_z$ của O₃. Sáu electron phân bố trên ba MO π sẽ tạo thành ba liên kết π . Vậy trong phân tử SO_3 sẽ có ba liên kết σ và ba liên kết π , do đó mỗi liên kết S-O là một liên kết đôi. Điều này cho thấy cách biểu diễn công thức SO_3 với ba liên kết đôi như đã trình ở Hình 1b là phù hợp. Tuy nhiên, phân tích hàm sóng của các MO thu được từ phép tính CASSCF cho thấy có sự đóng góp rất hạn chế của các AO 3d của S vào các MO. Các số liệu từ Bảng 3 cho thấy phần đóng góp của AO 3d của S vào tất cả các MO có electron chiếm là rất nhỏ. Hai MO có phần đóng góp nhiều nhất của AO 3d của S là các MO π_{d-p} $1e''$ với phần đóng góp của AO 3d lần lượt là 7,67 và 7,49%, trong khi phần đóng góp của các AO $2p_z$ của O₃ lên đến con số 81,57 và 80,78%. Nghĩa là tỉ lệ giữa phần đóng góp của các AO $2p_z$ của O₃ và AO 3d của S bằng 10,63 và 10,79 lần. Đối với MO π_{p-p} $1a_2''$, tỉ lệ giữa phần đóng góp của các AO $2p_z$ của O và của AO 3p của S là 1,69 lần. Sự đóng góp quá ít của AO 3d của S vào các MO π_{d-p} $1e''$ làm cho sự xen phủ giữa những AO này với các AO $2p_z$ của O₃ trở nên rất thấp. Và do đó, liên kết π tạo ra bởi mỗi MO π_{d-p} $1e''$ là yếu hơn rất nhiều so với liên kết π tạo ra bởi MO π_{p-p} $1a_2''$.

Việc phân tích bậc liên kết S-O trong phân tử SO_3 như đã tiến hành trên đây từ hàm sóng CASSCF chỉ mang tính chất định tính. Hóa học lượng tử tính toán hiện nay vẫn chưa tính được độ bội của liên kết hóa học với độ chính xác cao. Hiện nay, có rất nhiều phương pháp phân tích hàm sóng như phương pháp Mulliken hay phương pháp Lowdin để tính độ bội liên kết hóa học nhưng kết quả tính được lại phụ thuộc rất nhiều vào bộ hàm cơ sở sử dụng trong các phép tính hóa học lượng tử. Hơn nữa, liên kết hóa học S-O trong phân tử SO_3 lại là trường hợp rất phức tạp vì nó là liên kết cộng hóa trị phân cực giữa hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau và có sự đóng góp rất ít của các AO 3d của S. Do vậy, việc phân tích độ bội liên kết trong phân tử này một cách định lượng là nhiệm vụ rất khó khăn.



Hình 4. Sự phân bố mật độ electron trong phân tử SO_3

Ghi chú: (a) Mật độ electron được vẽ trong không gian ba chiều, (b) Mật độ electron được vẽ bằng các đường bao trên mặt phẳng của phân tử, đi từ đường bao bên ngoài vào đường bao bên trong, mật độ electron tăng dần đều.

Thực tế, hóa học lượng tử tính toán khảo sát độ dài liên kết và sự phân bố mật độ electron trong phân tử thay vì tính toán bậc của các liên kết. Về độ dài liên kết S-O trong phân tử SO_3 , phương pháp B3LYP đã tính được giá trị 1,427 Å và giá trị tính được này là rất giống với giá trị 1,418 Å thu được từ thực nghiệm. Bên cạnh độ dài liên kết, việc phân tích sự phân bố mật độ electron trong phân tử sẽ thu được nhiều kết quả quan trọng về tính chất của phân tử cũng như khả năng tham gia vào các phản ứng hóa học của phân tử đó. Đối với phân tử SO_3 , sự phân bố mật độ electron tính được từ hàm sóng CASSCF được trình bày ở Hình 4. Hình ảnh mật độ electron như trình bày ở Hình 4b cho thấy mật độ electron phân bố cao nhất tại trung tâm của các nguyên tử và giảm dần ra ngoài không gian. Hình ảnh này cũng cho thấy mật độ electron có tập trung trong vùng không gian giữa mỗi cặp nguyên tử S và O, nghĩa là có sự hình thành liên kết hóa học S-O. Hình 4b còn cho thấy mật độ electron tập trung xung quanh nguyên tử O cao hơn là so với xung quanh nguyên tử S. Nghĩa là nguyên tử S mang điện tích dương (δ^+) và ba nguyên tử O sẽ mang điện tích âm (δ^-). Sự phân bố mật độ electron như vậy sẽ làm cho liên kết hóa học S-O bị phân cực về phía nguyên tử O.

Sự phân cực này phản ánh thực tế rằng độ âm điện của O (3,44) là cao hơn của S (2,58). Hơn nữa, việc tập trung mật độ electron cao ở các nguyên tử O làm cho các nguyên tử này dễ bị tấn công bởi các tác nhân yêu thích electron (tác nhân ái điện tử), trong khi nguyên tử S dễ bị tấn công bởi các tác nhân yêu thích điện tích dương (tác nhân ái nhân).

4. Kết luận

Cấu trúc hình học và cấu trúc electron của phân tử SO_3 , ion SO_3^+ và ion SO_3^- được nghiên cứu bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASSCF. Độ dài liên kết, góc liên kết, tần số dao động điều hòa, năng lượng ion hóa và ái lực electron tính được bằng phiếm hàm B3LYP là rất phù hợp so với các giá trị thu được từ thực nghiệm. Giảm đồ năng lượng của các MO được xây dựng theo đối xứng phân tử và lí thuyết nhóm cho nhóm điểm D_{3h} . Kết quả tính được bằng phương pháp CASSCF xác nhận giảm đồ năng lượng các MO thu được từ đối xứng phân tử và lí thuyết nhóm là đúng đắn. Giảm đồ năng lượng các MO đã giải thích được sự thay đổi các thông số cấu trúc như độ dài liên kết S-O và góc giữa các liên kết S-O khi tách một electron hay thêm một electron vào phân tử SO_3 . Hình ảnh các MO thu được từ phép tính CASSCF cho thấy có ba MO π liên kết bị chiếm bởi sáu electron hóa trị, trong đó có một MO π_{p-p} và hai MO π_{d-p} . Phân tích hàm sóng CASSCF cho thấy sự đóng góp của AO 3d của S vào hai MO π_{d-p} là rất ít và ở vào khoảng 7,5%. Điều này cho thấy các liên kết π tạo ra bởi sự phân bố 4 electron trên 2 MO π_{d-p} là rất yếu và yếu hơn nhiều so với liên kết π tạo ra bởi sự phân bố hai electron trên MO π_{p-p} . Phân tích sự phân bố mật độ electron trong phân tử SO_3 cho thấy mật độ electron phân bố ở các nguyên tử O cao hơn so với ở nguyên tử S. Và do đó, các nguyên tử O sẽ dễ bị tiếp cận bởi các chất yêu thích electron (tác nhân ái điện tử), trong khi nguyên tử S dễ bị tấn công bởi các chất yêu thích điện tích dương (tác nhân ái nhân).

Tài liệu tham khảo

[1]. Francesco Aquilante, Luca De Vico, Nicolas Ferré, Giovanni Ghigo, Per-åke Malmqvist, Pavel Neogrády, Thomas Bondo Pedersen, Michal Pitoňák, Markus Reiher, Björn O. Roos, Luis Serrano-Andrés, Miroslav Urban, Valera Veryazov and Roland Lindh (2010), "MOLCAS 7: The Next Generation", *Journal of Computational Chemistry*, (31), p. 224-247.

[2]. S. Dobrin, B. H. Boo, L. S. Alconcel and R. E. Continetti (2000), "Photoelectron spectroscopy of SO_3^- at 355 and 266 nm", *The Journal of Physical Chemistry A*, (104), p. 10695-10700.

- [3]. Trần Thành Huế (2013), *Hóa học đại cương 1 - Cấu tạo chất*, NXB Đại học Sư Phạm, Hà Nội.
- [4]. P. J. Linstrom and W. G. Mallard (2015), NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.
- [5]. Hoàng Nhâm (2006), *Hóa học Vô cơ Tập 2*, NXB Giáo Dục, Hà Nội.
- [6]. Hoàng Nhâm (2006), *Hóa học Vô cơ Tập 1*, NXB Giáo Dục, Hà Nội.
- [7]. Lê Xuân Trọng, Từ Ngọc Ánh, Lê Mậu Quyền và Phan Quang Thái (2006), *Hóa Học 10 Nâng Cao*, NXB Giáo Dục, Hà Nội.
- [8]. M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus and W. A. de Jong (2010), "NWChem: A Comprehensive and Scalable Open-Source Solution for Large Scale Molecular Simulations", *Computer Physics Communications*, (181), p. 1477-1489.
- [9]. Florian Weigend và Reinhart Ahlrichs (2005), "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, (7), p. 3297-3305.
- [10]. David E. Woon và Thom H. Dunning (1993), "Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. III. The Atoms Aluminum through Argon", *The Journal of Chemical Physics*, (98), p. 1358-1371.

THE NATURE OF CHEMICAL BOND IN SO₃ FROM THE VIEWPOINT OF COMPUTATIONAL QUANTUM CHEMISTRY

Summary

The B3LYP functional and CASSCF (complete active space self-consistent field) method are used to investigate the geometrical and electronic structures of SO₃, SO₃⁺, and SO₃⁻. The molecular properties of SO₃ such as bond distance, bond angle, ionization energy, and electron affinity are gained with the B3LYP, and the results are in good agreement with the experimental values. The molecular orbitals obtained from CASSCF calculations show that in addition to the σ bonds, there are one π_{p-p} and two π_{d-p} bonds, of which the latter bonds are much weaker than the former. The electron density analyses also show that electron distribution at oxygen atoms is much higher than at sulfur ones.

Keywords: Sulfur trioxide, computational quantum chemistry, geometrical structure, electronic structure.

Ngày nhận bài: 29/9/2015; Ngày nhận lại: 14/10/2015; Ngày duyệt đăng: 23/10/2015.